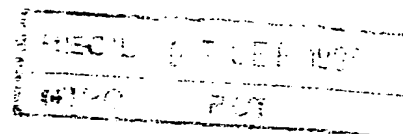


11 AOUT 1998



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 24 JUIL. 1998

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS Cédex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

DATE DE DÉPÔT

01 SEP 1997

97 10857 -

75

01 SEP. 1997

**2 DEMANDE** Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention

☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité

☐ transformation d'une demande  
de brevet européen



demande initiale

☐ brevet d'invention

n° du pouvoir permanent

références du correspondant

téléphone

OA 97133/SG

01.47.56.88.03

Établissement du rapport de recherche

☐ différé

☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui

☒ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques comprenant un  
diamino pyrazole ou un triamino pyrazole et un méta-aminophénol halogéné,  
et procédé de teinture

**3 DEMANDEUR (S)**

n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

L'OREAL

Forme juridique

S.A.

Nationalité (s)

Française

Adresse (s) complète (s)

14 rue Royale  
75008 PARIS

Pays

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

**4 INVENTEUR (S)** Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui

☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

**5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES**

☐ requise pour la 1ère fois

☐ requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

**6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE**

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

**7 DIVISIONS**

antérieures à la présente demande

n°

date

n°

date

**8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE**

(nom et qualité du signataire - n° d'inscription)

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

L. MISZPUTEN

*[Signature]*

15/11

*[Signature]*

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

OA97133/SG

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

97-10857

TITRE DE L'INVENTION :

Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques comprenant un diamino pyrazole ou un triamino pyrazole et un méta-aminophénol halogéné, et procédé de teinture

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

L'OREAL

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

MAUBRU Mireille  
7 avenue d'Epremesnil  
78400 CHATOU

AUDOUSSET Marie-Pascale  
1 allée Louis Juvet  
92600 ASNIERES

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

14 Novembre 1997 - Laurent MISZPUTEN



**COMPOSITION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES  
KERATINIQUES COMPRENANT UN DIAMINO PYRAZOLE OU UN TRIAMINO  
PYRAZOLE ET UN META-AMINOPHENOL HALOGENE,  
ET PROCEDE DE TEINTURE**

5

La présente invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant au moins une base d'oxydation choisie parmi les  
10 diamino pyrazoles et les triamino pyrazoles, en association avec au moins un méta-aminophénol halogéné en ortho du phénol à titre de coupleur, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition avec un agent oxydant.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux  
15 humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols ou encore des composés hétérocycliques tels que des dérivés de pyrazole, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés  
20 incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec les bases  
25 d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration convenablement choisis, ces derniers pouvant être choisis notamment parmi des métadiamines aromatiques, des métaaminophénols, des métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

30 La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents  
5 extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de  
10 coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

Il a déjà été proposé, notamment dans les demandes de brevet allemand  
15 DE 3 843 892, DE 4 234 887, DE 4 234 886, DE 4 234 885 ou DE 195 43 988 des compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques contenant à titre de base d'oxydation des dérivés de pyrazole tels que des 4,5-diamino pyrazoles, des 3,4-diamino pyrazoles ou des 3,4,5-triamino pyrazoles, en association avec des coupleurs classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation, tels que par  
20 exemple des métaphénylènediamines, des méta-aminophénols, des métadiphénols et des coupleurs hétérocycliques tels que par exemple des dérivés indoliques,. De telles compositions ne sont cependant pas entièrement satisfaisantes notamment du point de vue de la tenue des colorations obtenues vis à vis des diverses agressions que peuvent subir les cheveux et en particulier  
25 vis à vis de la transpiration.

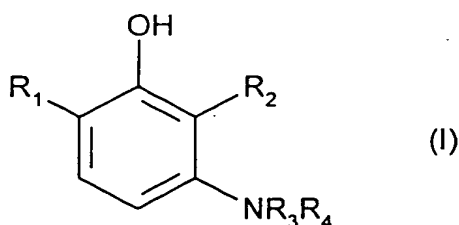
Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures puissantes et particulièrement résistantes aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux, en associant, à titre de base  
30 d'oxydation, au moins un diamino pyrazole et/ou au moins un triamino pyrazole et à titre de coupleur un méta-aminophénol halogéné en position ortho du phénol.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- au moins une base d'oxydation choisie parmi les diamino pyrazoles et les triamino pyrazoles ;

- et au moins un coupleur choisi parmi les méta-aminophénols halogénés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

-  $R_1$  et  $R_2$ , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le chlore, le brome, l'iode ou le fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , alcoxy en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalcoxy en  $C_1-C_4$  ou polyhydroxyalcoxy en  $C_2-C_4$  ;

-  $R_3$  et  $R_4$ , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$  ou monoaminoalkyle en  $C_1-C_4$  ;

étant entendu qu'au moins un des radicaux  $R_1$  et  $R_2$  représente un atome d'halogène.

La composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention permet d'obtenir des colorations puissantes aux nuances variées, peu sélectives et présentant

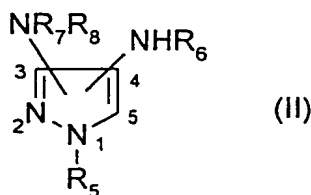
d'excellentes propriétés de résistance à la fois vis à vis des agents atmosphériques tels que la lumière et les intempéries et vis à vis de la transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux (shampooings, déformations permanentes). Ces propriétés sont particulièrement remarquables notamment en ce qui concerne la résistance des colorations vis à vis de la transpiration.

Parmi les radicaux alkyle en  $C_1-C_4$  et alcoxy en  $C_1-C_4$  des composés de formule (I) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux méthyle, éthyle, propyle, méthoxy et éthoxy.

Parmi les méta-aminophénols halogénés de formule (I), on peut plus particulièrement citer le 3-amino 6-chloro phénol, le 3-amino 6-bromo phénol, le 3-( $\beta$ -aminoéthyl)amino 6-chloro phénol, le 3-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 6-chloro phénol, le 3-amino 2-chloro 6-méthyl phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les diamino pyrazoles utilisables à titre de base d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer :

a) les diamino pyrazoles de formule (II) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



25

dans laquelle :

-  $R_5$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , hydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , benzyle, phényle, benzyle substitué par un atome d'halogène ou par un groupe alkyle en  $C_1-C_4$ , ou alcoxy en  $C_1-C_4$ , ou forme avec l'atome d'azote du

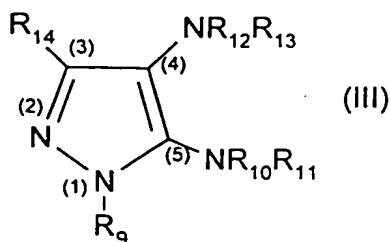


groupement  $\text{NR}_7\text{R}_8$  en position 5 un hétérocycle hexahydropyridazinique ou tétrahydropyrazolique éventuellement monosubstitué par un groupe alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ;

-  $\text{R}_6$  et  $\text{R}_7$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , hydroxyalkyle en  $\text{C}_2\text{-C}_4$ , benzyle ou phényle ;

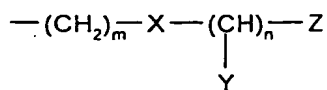
-  $\text{R}_8$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_6$  ou hydroxyalkyle en  $\text{C}_2\text{-C}_4$  ; sous réserve que  $\text{R}_8$  représente un atome d'hydrogène lorsque  $\text{R}_5$  représente un radical benzyle substitué ou forme un hétérocycle avec l'atome d'azote du groupement  $\text{NR}_7\text{R}_8$  en position 5 ;

b) les diamino pyrazoles de formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

-  $\text{R}_9$ ,  $\text{R}_{10}$ ,  $\text{R}_{11}$ ,  $\text{R}_{12}$  et  $\text{R}_{13}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_6$  linéaire ou ramifié ; un radical hydroxyalkyle en  $\text{C}_2\text{-C}_4$  ; un radical aminoalkyle en  $\text{C}_2\text{-C}_4$  ; un radical phényle ; un radical phényle substitué par un atome d'halogène ou un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , alcoxy en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , nitro, trifluorométhyle, amino ou alkylamino en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ; un radical benzyle ; un radical benzyle substitué par un atome d'halogène ou par un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , alcoxy en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , méthylènedioxy ou amino ; ou un radical



dans lequel  $m$  et  $n$  sont des nombres entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 3 inclusivement,  $X$  représente un atome d'oxygène ou bien le

groupement NH, Y représente un atome d'hydrogène ou bien un radical méthyle, et Z représente un radical méthyle, un groupement OR ou NRR' dans lesquels R et R', qui peuvent être identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou un radical éthyle,

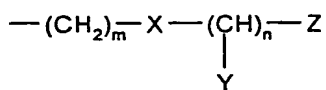
5 étant entendu que lorsque  $R_{10}$  représente un atome d'hydrogène, alors  $R_{11}$  peut également représenter un radical amino ou alkylamino en  $C_1-C_4$ ,

-  $R_{14}$  représente un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , linéaire ou ramifié ; un radical hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ; un radical aminoalkyle en  $C_1-C_4$  ; un radical alkyle ( $C_1-C_4$ )aminoalkyle en  $C_1-C_4$  ; un radical dialkyle ( $C_1-C_4$ )-aminoalkyle en  $C_1-C_4$  ; un radical hydroxyalkyle ( $C_1-C_4$ )-amino alkyle en  $C_1-C_4$  ; un radical alcoxy ( $C_1-C_4$ ) méthyle ; un radical phényle ; un radical phényle substitué par un atome d'halogène ou par un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , alcoxy en  $C_1-C_4$ , nitro, trifluorométhyle, amino ou alkylamino en  $C_1-C_4$  ; un radical benzyle ; un radical benzyle substitué par un atome d'halogène ou par un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,  
10 alcoxy en  $C_1-C_4$ , nitro, trifluorométhyle, amino ou alkylamino en  $C_1-C_4$  ; un hétérocycle choisi parmi le thiophène, le furane et la pyridine, ou encore un radical  $-(CH_2)_p-O-(CH_2)_q-OR''$ , dans lequel p et q sont des nombres entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 3 inclusivement et R'' représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

20

étant entendu que dans la formule (III) ci-dessus :

- au moins un des radicaux  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  et  $R_{13}$  représente un atome d'hydrogène,
- lorsque que  $R_{10}$ , respectivement  $R_{12}$ , représente un radical phényle substitué ou non, ou un radical benzyle ou un radical



25

alors  $R_{11}$ , respectivement  $R_{13}$ , ne peut représenter aucun de ces trois radicaux,

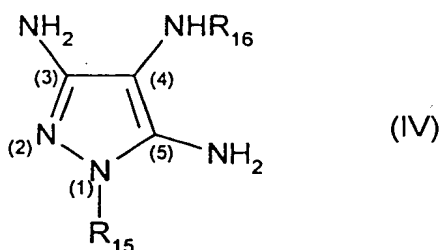
- lorsque  $R_{12}$  et  $R_{13}$  représentent simultanément un atome d'hydrogène, alors  $R_9$  peut former, avec  $R_{10}$  et  $R_{11}$ , un hétérocycle hexahydropyrimidinique ou tétrahydroimidazolique éventuellement substitué par un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou  
30 1,2,4-tétrazolique,

- lorsque  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  et  $R_{13}$  représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1$ - $C_6$ , alors  $R_9$  ou  $R_{14}$  peut également représenter un reste hétérocyclique 2, 3 ou 4-pyridyle, 2 ou 3-thiényle, 2 ou 3-furyle éventuellement substitué par un radical méthyle ou bien encore un radical cyclohexyle.

5

Parmi les triamino pyrazoles utilisables à titre de base d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés de formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

10



dans laquelle :

- $R_{15}$  et  $R_{16}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$  ou hydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_4$ .

15

Parmi les diamino pyrazoles de formule (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le 4,5-diamino 1-(4'-méthoxybenzyle) pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-méthylbenzyle) pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyle) pyrazole, le 4,5-diamino 1-(3'-méthoxybenzyle) pyrazole, le 4-amino 1-(4'-méthoxybenzyle) 5-méthylamino pyrazole, le 4-amino 5-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-(4'-méthoxybenzyle) pyrazole, le 4-amino 5-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, le 4-amino (3) 5-méthylamino pyrazole, le 3-(5),4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-benzyl pyrazole, la 3-amino 4,5,7,8-tétrahydro pyrazolo [1,5-a] pyrimidine, le 7-amino 2,3-dihydro 1-H-imidazol [1,2-b] pyrazole, la 3-amino 8-méthyl 4,5,7,8-tétrahydropyrazolo [1,5-a] pyrimidine, et leurs sels d'addition avec un acide.

25

Les diamino pyrazoles de formule (III) sont des composés connus qui peuvent être préparés selon le procédé de synthèse tel que décrit par exemple dans la demande de brevet français FR-A-2 733 749.

- 5 Parmi les diamino pyrazoles de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer :
- le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole,
  - le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole,
  - le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 3-(4'-méthylphényl) pyrazole,
  - 10 - le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 3-(3'-méthylphényl) pyrazole,
  - le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole,
  - le 4,5-diamino 3-(4'-méthoxyphényl) 1-isopropyl pyrazole,
  - le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole,
  - le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole,
  - 15 - le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole,
  - le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole,
  - le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole,
  - le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-ter-butyl pyrazole,
  - le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-phényl pyrazole,
  - 20 - le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-(2'-méthoxyphényl) pyrazole,
  - le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-(3'-méthoxyphényl) pyrazole,
  - le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-(4'-méthoxyphényl) pyrazole,
  - le 1-benzyl 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl pyrazole,
  - le 4,5-diamino 3-méthyl 1-(2'-méthoxyphényl) pyrazole,
  - 25 - le 4,5-diamino 3-méthyl 1-(3'-méthoxyphényl) pyrazole,
  - le 4,5-diamino 3-méthyl 1-(4'-méthoxyphényl) pyrazole,
  - le 3-aminométhyl 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole,
  - le 3-aminométhyl 4,5-diamino 1-éthyl pyrazole,
  - le 3-aminométhyl 4,5-diamino 1-isopropyl pyrazole,
  - 30 - le 3-aminométhyl 4,5-diamino 1-ter-butyl pyrazole,
  - le 4,5-diamino 3-diméthylaminométhyl 1-méthyl pyrazole,
  - le 4,5-diamino 3-diméthylaminométhyl 1-éthyl pyrazole,

- le 4,5-diamino 3-diméthylaminométhyl 1-isopropyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-diméthylaminométhyl 1-ter-butyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-éthylaminométhyl 1-méthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-éthylaminométhyl 1-éthyl pyrazole,
- 5 - le 4,5-diamino 3-éthylaminométhyl 1-isopropyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-éthylaminométhyl 1-ter-butyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-méthylaminométhyl 1-méthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-méthylaminométhyl 1-isopropyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthylaminométhyl pyrazole,
- 10 - le 1-ter-butyl 4,5-diamino 3-méthylaminométhyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-[( $\beta$ -hydroxyéthyl)aminométhyl] 1-méthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-[( $\beta$ -hydroxyéthyl)aminométhyl] 1-isopropyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-éthyl 3-[( $\beta$ -hydroxyéthyl)aminométhyl] pyrazole,
- le 1-ter-butyl 4,5-diamino 3-[( $\beta$ -hydroxyéthyl)aminométhyl] pyrazole,
- 15 - le 4-amino 5-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole,
- le 4-amino 5-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-isopropyl 3-méthyl pyrazole,
- le 4-amino 5-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole,
- le 4-amino 5-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-ter-butyl 3-méthyl pyrazole,
- le 4-amino 5-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-phényl 3-méthyl pyrazole,
- 20 - le 4-amino 5-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-(2-méthoxyphényl) 3-méthyl pyrazole,
- le 4-amino 5-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-(3-méthoxyphényl) 3-méthyl pyrazole,
- le 4-amino 5-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-(4-méthoxyphényl) 3-méthyl pyrazole,
- le 4-amino 5-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-benzyl 3-méthyl pyrazole,
- le 4-amino 1-éthyl 3-méthyl 5-méthylamino pyrazole,
- 25 - le 4-amino 1-ter-butyl 3-méthyl 5-méthylamino pyrazole,
- le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-tert.butyl 1-méthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-tert.butyl 3-méthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole,
- 30 - le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 3-phényl pyrazole,

- le 4,5-diamino 1-méthyl 3-(2'-chlorophényl) pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-méthyl 3-(4'-chlorophényl) pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-méthyl 3-(3'-trifluorométhylphényl) pyrazole,
- le 4,5-diamino 1,3-diphényl pyrazole,
- 5 - le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole,
- le 4-amino 1,3-diméthyl 5-phénylamino pyrazole,
- le 4-amino 1-éthyl 3-méthyl 5-phénylamino pyrazole,
- le 4-amino 1,3-diméthyl 5-méthylamino pyrazole,
- le 4-amino 3-méthyl 1-isopropyl 5-méthylamino pyrazole,
- 10 - le 4-amino 3-isobutoxyméthyl 1-méthyl 5-méthylamino pyrazole, :
- le 4-amino 3-méthoxyéthoxyméthyl 1-méthyl 5-méthylamino pyrazole,
- le 4-amino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl 5-méthylamino pyrazole,
- le 4-amino 1,3-diphényl 5-phénylamino pyrazole,
- le 4-amino 3-méthyl 5-méthylamino 1-phényl pyrazole,
- 15 - le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole,
- le 5-amino 3-méthyl 4-méthylamino 1-phényl pyrazole,
- le 5-amino 1-méthyl 4-(N,N-méthylphényl)amino 3-(4'-chlorophényl) pyrazole,
- le 5-amino 3-éthyl 1-méthyl 4-(N,N-méthylphényl)amino pyrazole, ..
- le 5-amino 1-méthyl 4-(N,N-méthylphényl)amino 3-phényl pyrazole,
- 20 - le 5-amino 3-éthyl 4-(N,N-méthylphényl)amino pyrazole,
- le 5-amino 4-(N,N-méthylphényl)amino 3-phényl pyrazole,
- le 5-amino 4-(N,N-méthylphényl)amino 3-(4'-méthylphényl) pyrazole,
- le 5-amino 3-(4'-chlorophényl) 4-(N,N-méthylphényl)amino pyrazole,
- le 5-amino 3-(4'-méthoxyphényl) 4-(N,N-méthylphényl)amino pyrazole,
- 25 - le 4-amino 5-méthylamino 3-phényl pyrazole,
- le 4-amino 5-éthylamino 3-phényl pyrazole,
- le 4-amino 5-éthylamino 3-(4'-méthylphényl) pyrazole,
- le 4-amino 3-phényl 5-propylamino pyrazole,
- le 4-amino 5-butylamino 3-phényl pyrazole,
- 30 - le 4-amino 3-phényl 5-phénylamino pyrazole,
- le 4-amino 5-benzylamino 3-phényl pyrazole,
- le 4-amino 5-(4'-chlorophényl)amino 3-phényl pyrazole,

- le 4-amino 3-(4'-chlorophényl) 5-phénylamino pyrazole,
  - le 4-amino 3-(4'-méthoxyphényl) 5-phénylamino pyrazole,
  - le 1-(4'-chlorobenzyl) 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole,
  - le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole,
  - 5 - le 4-amino 1-éthyl 3-méthyl 5-méthylamino pyrazole,
  - le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi ces diamino pyrazoles de formule (III) ci-dessus, on préfère plus  
10 particulièrement :

- le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole,
  - le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole,
  - le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole,
  - le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole,
  - 15 - le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole,
  - le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole,
  - le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole,
  - le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole,
  - le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole,
  - 20 - le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole,
  - le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole,
  - le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole,
  - le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole,
  - le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole,
  - 25 - le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les triamino pyrazoles de formule (IV) ci-dessus, on peut plus  
particulièrement citer le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino  
30 pyrazole, le 3,5-diamino, 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, et le 3,5-diamino  
4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Le ou les diamino pyrazoles et/ou le ou les triamino pyrazoles conformes à l'invention et/ou le ou les sels d'addition avec un acide correspondants représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

Le ou les méta-aminophénols halogénés de formule (I) conformes à l'invention et/ou le ou les sels d'addition avec un acide correspondants, représentent de préférence de 0,0001 à 5 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 3 % en poids environ de ce poids.

Les compositions tinctoriales conformes à l'invention peuvent contenir d'autres coupleurs classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation, différents des méta-aminophénols halogénés de formule (I), et/ou d'autres bases d'oxydation classiquement utilisées pour la teinture d'oxydation, différentes d'un diamino pyrazole et d'un triamino pyrazole et/ou des colorants directs notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol,



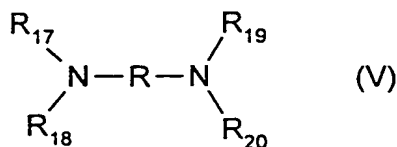
ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises  
5 entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ et encore plus préférentiellement entre 5 et 11  
10 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents acidifiants on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, les acides  
15 carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et  
20 triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :



dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un  
25 groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub> et R<sub>20</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

La composition tinctoriale selon l'invention peut également renfermer divers  
30 adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des

cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

10 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à l'association conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

15 La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

20 L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

25 Selon ce procédé, on applique sur les fibres la composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement.

30 Selon une forme de mise en oeuvre particulièrement préférée du procédé de teinture selon l'invention, on mélange, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un

milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 60 minutes environ, de préférence 5 à 40 minutes environ, après quoi on rince, on lave au  
5 shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

L'agent oxydant présent dans la composition oxydante telle que définie ci-dessus peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde  
10 d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates, percarbonates et persulfates, les peracides. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini  
15 ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

20 La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

25 La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

30 Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie

ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

5

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

## EXEMPLES

EXEMPLES DE TEINTURE COMPARATIFS 1 à 4

- 5 On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes (teneurs en grammes) :

EXEMPLE	1 (*)	2	3	4
4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, 2 HCl (base d'oxydation)	0,639	0,639	0,639	0,639
3-amino phénol (coupleur ne faisant pas partie de l'invention)	0,327	-	-	-
3-amino 6-chloro phénol (coupleur conforme à l'invention)	-	0,431	-	-
3-( $\beta$ -aminoéthyl)amino 6-chloro phénol (coupleur conforme à l'invention)	-	-	0,560	-
3-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 6-chloro phénol (coupleur conforme à l'invention)	-	-	-	0,563
Support de teinture commun	(**)	(**)	(**)	(**)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g

(\*) : exemple ne faisant pas partie de l'invention

- 10 (\*\*) support de teinture commun :

- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol 4,0 g
- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol, à 78 % de  
matières actives (M.A.) 5,69 g M.A.
- 15 - Acide oléique 3,0 g
- Amine oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendue sous la  
dénomination commerciale ETHOMEEN O12 par la société AKZO 7,0 g
- Laurylamino succinamate de diéthylaminopropyle, sel de sodium,

	à 55 % de M.A.	3,0	g M.A.
	- Alcool oléique	5,0	g
	- Diéthanolamide d'acide oléique	12,0	g
	- Propylèneglycol	3,5	g
5	- Alcool éthylique	7,0	g
	- Dipropylèneglycol	0,5	g
	- Monométhyléther de propylèneglycol	9,0	g
	- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse, à 35 % de M.A.	0,455	g M.A.
	- Acétate d'ammonium	0,8	g
10	- Antioxydant, séquestrant	q.s.	
	- Parfum, conservateur	q.s.	
	- Ammoniaque à 20 % de $\text{NH}_3$	10	g

Il est important de noter que chacune des compositions tinctoriales 1 à 4 ci-dessus contient la même quantité molaire de coupleur, à savoir  $3 \cdot 10^{-3}$  mole.

Au moment de l'emploi, on a mélangé chaque composition tinctoriale ci-dessus avec une quantité égale en poids d'une composition oxydante constituée par une solution d'eau oxygénée à 20 volumes (6 % en poids).

20

Chaque composition résultante a été appliquée pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard puis séchées.

25 Les mèches de cheveux ont été teintées et ont ensuite été soumises à un test de résistance à l'action de la transpiration.

La couleur des mèches de cheveux teintées avec les compositions 1 à 4 a été évaluée dans le système MUNSSELL au moyen d'un colorimètre CM 2002  
30 MINOLTA, avant le test de résistance à l'action de la transpiration.

Selon la notation MUNSELL, une couleur est définie par l'expression  $H\ V\ /\ C$  dans laquelle les trois paramètres désignent respectivement la teinte ou Hue (H), l'intensité ou Value (V) et la pureté ou Chromaticité (C), la barre oblique de cette expression est simplement une convention et n'indique pas un ratio.

5

Les mèches de cheveux teintes ont ensuite été soumises au test de résistance à l'action de la transpiration.

Pour ce faire, les mèches de cheveux teints ont été immergées dans un cristalliseur recouvert d'un verre de montre et renfermant une solution de sueur synthétique de composition suivante :

- NaCl	1,0 g
- Hydrogénophosphate de potassium	0,1 g
15 - Histidine	0,025g
- Acide lactique q.s.	pH 3,2
- Eau distillée q.s.p.	100 g

On a laissé séjourner les mèches de cheveux teints dans cette solution de sueur synthétique pendant 48 heures à 37° C. Les mèches ont ensuite été rincées puis séchées.

La couleur des mèches a été ensuite évaluée à nouveau dans le système MUNSELL au moyen d'un colorimètre CM 2002 MINOLTA.

25

La différence entre la couleur de la mèche avant le test de résistance à la transpiration et la couleur de la mèche après le test de résistance à la transpiration a été calculée en appliquant la formule de NICKERSON :

30

$$\Delta E = 0,4C_0dH + 6dV + 3dC$$

telle que décrite par exemple dans "Couleur, Industrie et Technique" ; pages 14-17 ; vol. n° 5 ; 1978.

Dans cette formule,  $\Delta E$  représente la différence de couleur entre deux mèches,  
 5  $\Delta H$ ,  $\Delta V$  et  $\Delta C$  représentent la variation en valeur absolue des paramètres H, V et C et C0 représente la pureté de la mèche par rapport à laquelle on désire évaluer la différence de couleur.

La dégradation de la couleur est d'autant plus forte que la valeur de  $\Delta E$  est  
 10 élevée.

Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

EXEMPLE	Couleur des cheveux avant le test	Couleur des cheveux après le test	Dégradation de la couleur			
			$\Delta H$	$\Delta V$	$\Delta C$	$\Delta E$
1 (*)	9.2 RP 3.3 / 2.6	2.5 YR 3.9 / 2.1	13.3	0.6	0.5	18.9
2	2.6 RP 3.0 / 3.7	6.1 RP 3.5 / 3.2	3.5	0.5	0.5	9.7
3	2.6 RP 3.0 / 2.9	4.1 RP 3.0 / 2.9	1.5	0	0	1.7
4	2.7 RP 3.2 / 3.2	6.1 RP 3.5 / 3.0	3.4	0.3	0.2	6.8

15 Ces résultats montrent que la coloration obtenue en mettant en œuvre la composition tinctoriale de l'exemple 1 ne faisant pas partie de l'invention car contenant l'association d'un diamino pyrazole et d'un méta-aminophénol non halogéné, conduit à une coloration nettement moins résistante à l'action de la transpiration que les colorations obtenues en mettant en œuvre les compositions  
 20 des exemples 2 à 4, faisant toutes partie de l'invention car contenant l'association d'un diamino pyrazole et d'un méta-aminophénol halogéné en ortho du phénol.



**EXEMPLES DE TEINTURE 5 à 8**

On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes (teneurs en grammes) :

5

EXEMPLE	5	6	7	8
4,5-diamino pyrazole, 2 HCl (base d'oxydation)	0,513	-	-	-
1-méthyl 4,5-diamino pyrazole, 2 HCl (base d'oxydation)	-	0,555	0,555	0,555
3-amino 2-chloro 6-méthyl phénol (coupleur conforme à l'invention)	0,473	0,473	-	-
3-amino 6-chloro phénol (coupleur conforme à l'invention)	-	-	0,431	-
3-( $\beta$ -aminoéthyl)amino 6-chloro phénol (coupleur conforme à l'invention)	-	-	-	0,560
Support de teinture commun	(**)	(**)	(**)	(**)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g

(\*\*) support de teinture commun :

Il est identique à celui utilisé pour les exemples 1 à 4 ci-dessus.

10

Au moment de l'emploi, on a mélangé chaque composition tinctoriale ci-dessus avec une quantité égale en poids d'une composition oxydante constituée par une solution d'eau oxygénée à 20 volumes (6 % en poids).

15

Chaque composition résultante a été appliquée pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard puis séchées.

Les mèches ont été teintées dans les nuances figurant dans le tableau ci-dessous :

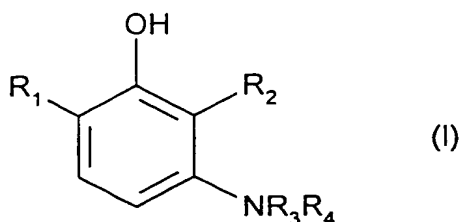
EXEMPLE	NUANCE OBTENUE
5	Cuivré rouge
6	Cuivré rouge
7	Irisé rouge
8	Rouge irisé

## REVENDICATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques humaines et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- au moins une base d'oxydation choisie parmi les diamino pyrazoles et les triamino pyrazoles ;

- et au moins un coupleur choisi parmi les méta-aminophénols halogénés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

-  $R_1$  et  $R_2$ , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le chlore, le brome, l'iode ou le fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , alcoxy en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalcoxy en  $C_1-C_4$  ou polyhydroxyalcoxy en  $C_2-C_4$  ;

-  $R_3$  et  $R_4$ , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$  ou monoaminoalkyle en  $C_1-C_4$  ;

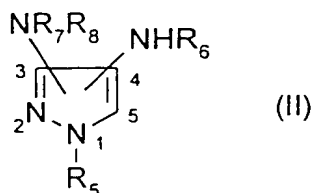
étant entendu qu'au moins un des radicaux  $R_1$  et  $R_2$  représente un atome d'halogène.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les méta-aminophénols halogénés de formule (I) sont choisis parmi le 3-amino 6-chloro phénol, le 3-amino 6-bromo phénol, le 3-( $\beta$ -aminoéthyl)amino 6-chloro phénol, le

3-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 6-chloro phénol, le 3-amino 2-chloro 6-méthyl phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que les  
5 diamino pyrazoles utilisables à titre de base d'oxydation sont choisis parmi :

a) les diamino pyrazoles de formule (II) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



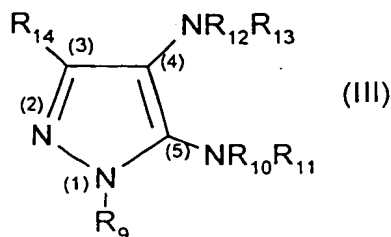
10 dans laquelle :

-  $R_5$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , hydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , benzyle, phényle, benzyle substitué par un atome d'halogène ou par un groupe alkyle en  $C_1-C_4$ , ou alcoxy en  $C_1-C_4$ , ou forme avec l'atome d'azote du groupement  $NR_7R_8$  en position 5 un hétérocycle hexahydropyridazinique ou tétrahydropyrazolique éventuellement monosubstitué par un groupe alkyle en  $C_1-C_4$  ;

-  $R_6$  et  $R_7$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , hydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , benzyle ou phényle ;

-  $R_8$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_6$  ou hydroxyalkyle en  $C_2-C_4$  ; sous réserve que  $R_6$  représente un atome d'hydrogène lorsque  $R_5$  représente un radical benzyle substitué ou forme un hétérocycle avec l'atome d'azote du groupement  $NR_7R_8$  en position 5 ;

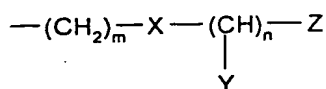
b) les diamino pyrazoles de formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un  
25 acide :



dans laquelle :

- $R_9$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  et  $R_{13}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en  $C_1-C_6$  linéaire ou ramifié ; un radical hydroxyalkyle en  $C_2-C_4$  ; un radical aminoalkyle en  $C_2-C_4$  ; un radical phényle ; un radical phényle substitué par un atome d'halogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , alcoxy en  $C_1-C_4$ , nitro, trifluorométhyle, amino ou alkylamino en  $C_1-C_4$  ; un radical benzyle ; un radical benzyle substitué par un atome d'halogène ou par un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , alcoxy en  $C_1-C_4$ , méthylènedioxy ou amino ; ou un radical

10



- dans lequel  $m$  et  $n$  sont des nombres entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 3 inclusivement,  $X$  représente un atome d'oxygène ou bien le groupement  $\text{NH}$ ,  $Y$  représente un atome d'hydrogène ou bien un radical méthyle, et  $Z$  représente un radical méthyle, un groupement  $\text{OR}$  ou  $\text{NRR}'$  dans lesquels  $R$  et  $R'$ , qui peuvent être identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou un radical éthyle,

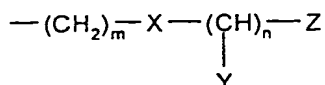
- étant entendu que lorsque  $R_{10}$  représente un atome d'hydrogène, alors  $R_{11}$  peut également représenter un radical amino ou alkylamino en  $C_1-C_4$ ,
- $R_{14}$  représente un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , linéaire ou ramifié ; un radical hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ; un radical aminoalkyle en  $C_1-C_4$  ; un radical alkyle ( $C_1-C_4$ )aminoalkyle en  $C_1-C_4$  ; un radical dialkyle ( $C_1-C_4$ )-aminoalkyle en  $C_1-C_4$  ; un radical hydroxyalkyle ( $C_1-C_4$ )-amino alkyle en  $C_1-C_4$  ; un radical alcoxy ( $C_1-C_4$ ) méthyle ; un radical phényle ; un radical phényle substitué par un atome d'halogène ou par un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , alcoxy en  $C_1-C_4$ , nitro, trifluorométhyle, amino ou alkylamino en  $C_1-C_4$  ; un radical benzyle ; un radical benzyle substitué par un atome d'halogène ou par un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,

25

alcoxy en  $C_1-C_4$ , nitro, trifluorométhyle, amino ou alkylamino en  $C_1-C_4$  ; un hétérocycle choisi parmi le thiophène, le furane et la pyridine, ou encore un radical  $-(CH_2)_p-O-(CH_2)_q-OR''$ , dans lequel p et q sont des nombres entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 3 inclusivement et R'' représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

étant entendu que dans la formule (III) ci-dessus :

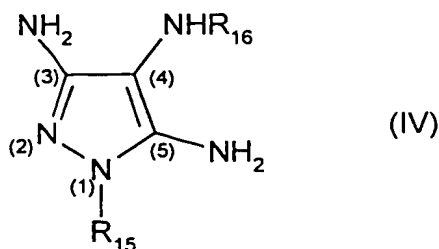
- au moins un des radicaux  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  et  $R_{13}$  représente un atome d'hydrogène,
- lorsque que  $R_{10}$ , respectivement  $R_{12}$ , représente un radical phényle substitué ou non, ou un radical benzyle ou un radical



alors  $R_{11}$ , respectivement  $R_{13}$ , ne peut représenter aucun de ces trois radicaux,

- lorsque  $R_{12}$  et  $R_{13}$  représentent simultanément un atome d'hydrogène, alors  $R_9$  peut former, avec  $R_{10}$  et  $R_{11}$ , un hétérocycle hexahydropyrimidinique ou tétrahydroimidazolique éventuellement substitué par un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou 1,2,4-tétrazolique,
- lorsque  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  et  $R_{13}$  représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , alors  $R_9$  ou  $R_{14}$  peut également représenter un reste hétérocyclique 2, 3 ou 4-pyridyle, 2 ou 3-thiénylyle, 2 ou 3-furylyle éventuellement substitué par un radical méthyle ou bien encore un radical cyclohexyle.

4. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que les triamino pyrazoles utilisables à titre de base d'oxydation sont choisis parmi les composés de formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

-  $R_{15}$  et  $R_{16}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$  ou hydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_4$ .

- 5 5. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les diamino pyrazoles de formule (II) sont choisis parmi le 4,5-diamino 1-(4'-méthoxybenzyle) pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-méthylbenzyle) pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyle) pyrazole, le 4,5-diamino 1-(3'-méthoxybenzyle) pyrazole, le 4-amino 1-(4'-méthoxybenzyle) 5-méthylamino pyrazole, le 4-amino
- 10 5-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-(4'-méthoxybenzyle) pyrazole, le 4-amino 5-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, le 4-amino (3) 5-méthylamino pyrazole, le 3-(5),4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-benzyl pyrazole, la 3-amino 4,5,7,8-tétrahydro pyrazolo [1,5-a] pyrimidine, le 7-amino 2,3-dihydro 1-H-imidazol [1,2-b] pyrazole, la 3-amino
- 15 8-méthyl 4,5,7,8-tétrahydropyrazolo [1,5-a] pyrimidine, et leurs sels d'addition avec un acide.

6. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les diamino pyrazoles de formule (III) sont choisis parmi :

- 20 - le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole,  
 - le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole,  
 - le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 3-(4'-méthylphényl) pyrazole,  
 - le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 3-(3'-méthylphényl) pyrazole,  
 - le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole,
- 25 - le 4,5-diamino 3-(4'-méthoxyphényl) 1-isopropyl pyrazole,  
 - le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole,  
 - le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole,  
 - le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole,  
 - le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole,
- 30 - le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole,  
 - le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-ter-butyl pyrazole,  
 - le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-phényl pyrazole,

- le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-(2'-méthoxyphényl) pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-(3'-méthoxyphényl) pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-(4'-méthoxyphényl) pyrazole,
- le 1-benzyl 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl pyrazole,
- 5 - le 4,5-diamino 3-méthyl 1-(2'-méthoxyphényl) pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-méthyl 1-(3'-méthoxyphényl) pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-méthyl 1-(4'-méthoxyphényl) pyrazole,
- le 3-aminométhyl 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole,
- le 3-aminométhyl 4,5-diamino 1-éthyl pyrazole,
- 10 - le 3-aminométhyl 4,5-diamino 1-isopropyl pyrazole,
- le 3-aminométhyl 4,5-diamino 1-ter-butyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-diméthylaminométhyl 1-méthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-diméthylaminométhyl 1-éthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-diméthylaminométhyl 1-isopropyl pyrazole,
- 15 - le 4,5-diamino 3-diméthylaminométhyl 1-ter-butyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-éthylaminométhyl 1-méthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-éthylaminométhyl 1-éthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-éthylaminométhyl 1-isopropyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-éthylaminométhyl 1-ter-butyl pyrazole,
- 20 - le 4,5-diamino 3-méthylaminométhyl 1-méthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-méthylaminométhyl 1-isopropyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthylaminométhyl pyrazole,
- le 1-ter-butyl 4,5-diamino 3-méthylaminométhyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-[( $\beta$ -hydroxyéthyl)aminométhyl] 1-méthyl pyrazole,
- 25 - le 4,5-diamino 3-[( $\beta$ -hydroxyéthyl)aminométhyl] 1-isopropyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-éthyl 3-[( $\beta$ -hydroxyéthyl)aminométhyl] pyrazole,
- le 1-ter-butyl 4,5-diamino 3-[( $\beta$ -hydroxyéthyl)aminométhyl] pyrazole,
- le 4-amino 5-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole,
- le 4-amino 5-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-isopropyl 3-méthyl pyrazole,
- 30 - le 4-amino 5-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole,
- le 4-amino 5-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-ter-butyl 3-méthyl pyrazole,



- le 4-amino 5-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-phényl 3-méthyl pyrazole,
- le 4-amino 5-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-(2-méthoxyphényl) 3-méthyl pyrazole,
- le 4-amino 5-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-(3-méthoxyphényl) 3-méthyl pyrazole,
- le 4-amino 5-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-(4-méthoxyphényl) 3-méthyl pyrazole,
- 5 - le 4-amino 5-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-benzyl 3-méthyl pyrazole,
- le 4-amino 1-éthyl 3-méthyl 5-méthylamino pyrazole,
- le 4-amino 1-ter-butyl 3-méthyl 5-méthylamino pyrazole,
- le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-tert.butyl 1-méthyl pyrazole,
- 10 - le 4,5-diamino 1-tert.butyl 3-méthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 3-phényl pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-méthyl 3-(2'-chlorophényl) pyrazole,
- 15 - le 4,5-diamino 1-méthyl 3-(4'-chlorophényl) pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-méthyl 3-(3'-trifluorométhylphényl) pyrazole,
- le 4,5-diamino 1,3-diphényl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole,
- le 4-amino 1,3-diméthyl 5-phénylamino pyrazole,
- 20 - le 4-amino 1-éthyl 3-méthyl 5-phénylamino pyrazole,
- le 4-amino 1,3-diméthyl 5-méthylamino pyrazole,
- le 4-amino 3-méthyl 1-isopropyl 5-méthylamino pyrazole,
- le 4-amino 3-isobutoxyméthyl 1-méthyl 5-méthylamino pyrazole,
- le 4-amino 3-méthoxyéthoxyméthyl 1-méthyl 5-méthylamino pyrazole,
- 25 - le 4-amino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl 5-méthylamino pyrazole,
- le 4-amino 1,3-diphényl 5-phénylamino pyrazole,
- le 4-amino 3-méthyl 5-méthylamino 1-phényl pyrazole,
- le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole,
- le 5-amino 3-méthyl 4-méthylamino 1-phényl pyrazole,
- 30 - le 5-amino 1-méthyl 4-(N,N-méthylphényl)amino 3-(4'-chlorophényl) pyrazole,
- le 5-amino 3-éthyl 1-méthyl 4-(N,N-méthylphényl)amino pyrazole,
- le 5-amino 1-méthyl 4-(N,N-méthylphényl)amino 3-phényl pyrazole,

- le 5-amino 3-éthyl 4-(N,N-méthylphényl)amino pyrazole,
- le 5-amino 4-(N,N-méthylphényl)amino 3-phényl pyrazole,
- le 5-amino 4-(N,N-méthylphényl)amino 3-(4'-méthylphényl) pyrazole,
- le 5-amino 3-(4'-chlorophényl) 4-(N,N-méthylphényl)amino pyrazole,
- 5 - le 5-amino 3-(4'-méthoxyphényl) 4-(N,N-méthylphényl)amino pyrazole,
- le 4-amino 5-méthylamino 3-phényl pyrazole,
- le 4-amino 5-éthylamino 3-phényl pyrazole,
- le 4-amino 5-éthylamino 3-(4'-méthylphényl) pyrazole,
- le 4-amino 3-phényl 5-propylamino pyrazole,
- 10 - le 4-amino 5-butylamino 3-phényl pyrazole,
- le 4-amino 3-phényl 5-phénylamino pyrazole,
- le 4-amino 5-benzylamino 3-phényl pyrazole,
- le 4-amino 5-(4'-chlorophényl)amino 3-phényl pyrazole,
- le 4-amino 3-(4'-chlorophényl) 5-phénylamino pyrazole,
- 15 - le 4-amino 3-(4'-méthoxyphényl) 5-phénylamino pyrazole,
- le 1-(4'-chlorobenzyl) 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole,
- le 4-amino 1-éthyl 3-méthyl 5-méthylamino pyrazole,
- le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole,
- 20 et leurs sels d'addition avec un acide.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les diamino pyrazoles de formule (III) sont choisis parmi :

- le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole,
- 25 - le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole,
- le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole,
- le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole,
- 30 - le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole,
- le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole,

- le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole,
  - le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole,
  - le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole,
  - le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole,
  - 5 - le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole,
  - le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

10 8 Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que les triamino pyrazoles de formule (IV) sont choisis parmi le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino, 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, et le 3,5-diamino 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les diamino pyrazoles et/ou le ou les triamino pyrazoles et/ou le ou les sels d'addition avec un acide correspondants représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

20 10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le ou les diamino pyrazoles et/ou le ou les triamino pyrazoles et/ou le ou les sels d'addition avec un acide correspondants représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

25 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les méta-aminophénols halogénés de formule (I) et/ou le ou les sels d'addition avec un acide correspondants représentent de 0,0001 à 5% en poids du poids total de la composition tinctoriale.

30 12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le ou les méta-aminophénols halogénés de formule (I) et/ou le ou les sels d'addition avec

un acide correspondants représentent de 0,005 à 3 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

5 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

10 14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture (ou support) est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique choisi parmi les alcanols inférieurs en  $C_1$ - $C_4$ , le glycérol, les glycols et éthers de glycols, les alcools aromatiques, les produits analogues et leurs mélanges.

15 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 3 et 12.

20 16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

25 17. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 16, et que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition  
30 oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que l'agent oxydant présent dans la composition oxydante est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates, les percarbonates et persulfates, les peracides.

5

19. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 16 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**